Osobne odbicie z Komisyi Fizyograficznéj Tomu IX. z r. 1875.

ROZBIÓR CHEMICZNY

dwudziestudziewięciu gatunków węgli kopalnych z różnych kopalń i pokładów Galicyi

wykonany przez

PIOTRA GIERMAŃSKIEGO

Asystenta Chemii przy Wszechnicy Jagiellońskiéj.

Przekonanie o ważności węgli kamiennych czyli kopalnych dla przemysłu i dobrobytu kraju po dziś dzień nawet w warstwach społeczeństwa, nauką się nie zajmujących, jest tak rozpowszechnione, że się o niéj rozpisywać tu nie myślę; jednak o składzie chemicznym węgli, który głównie o ich dobroci a zatém i doniosłości technicznéj stanowi, nieco obszerniéj pomówię.

Skały węgla kopalnego są w ogóle pozostałościami istót roślinnych, nagromadzonych w epokach ubiegłych ziemi naszéj. Składają się one mniéj lub więcéj z węgla jako najtwardszéj części składowéj istót organicznych. Jednak w miarę przeobrażeń, jakie przechodziły, skład ich może być różnym; a gdy domięszanie części składowych obcych, nie jest rzeczą obojętną dla ich względnéj dobroci i wartości, ztąd łatwo pojąć można, że po wykazaniu obecności pokładów węgla w pewnych warstwach, najważniejszą jest rzeczą, dokonanie chemicznego rozbioru, tak ze względu na rozszérzanie wiadomości teoretycznych, jako téż w celu praktycznego zastósowania.

Różnicę własności i składu węgli kopalnych tłómaczy nam sposób ich powstania. Nagromadzone w ciągu nieoznaczonych okresów czasu masy istoty organicznéj, zazwyczaj roślinnéj *), pod znaczném ciśnieniem warstw, które je w ciągu następnych epok geologicznych pokrywały, a przy działaniu wzrastającego w miarę głębi ciepła, oraz

---

*) Znane bowiem są pokłady węgla, nieznacznych wprawdzie rozmiarów, zawdzięczające istnienie swe przeobrażeniu istót zwiérzęcych.

pod wpływem wilgoci w nich zawartéj, uległy bardzo powolnemu, jakkolwiek ciągłemu przeobrażeniu.

Wynikiem tego były przedewszystkiem różne związki węgla z wodem, lub obu z tlenem, o ile takowy w pokładach był zawarty, a to w postaci lotnéj, jako węgleki wodu, których ślady prawie każdy zawiéra węgiel kopalny świéżo z ziemi wydobyty; lub téż w postaci płynnéj i stałéj, jako różne połączenia bitumiczne. Posłużyły one do nadania warstwom właściwéj barwy i woni, bądź téż utworzyły osobne pokłady skałoleju, żywic i wosków ziemnych, tylekroć pokładom węgla towarzyszących. W obec małéj tylko ilości nagromadzonéj istoty organicznéj, w ten sposób ślad jéj zniknąć mógł prawie zupełnie; gdzie jednak pokłady pierwotne znaczne posiadały rozmiary, tam ostatecznym wynikiem był węgiel czysty, lub też zanieczyszczony związkami stałemi, jak n. p. różnorodnemi siarczkami metali, glinką, krzemionką i t. d.; w miarę jak takowe wraz z wodą po szczelinach skały krążącą w jéj wnętrze przypadkowo dostawały się, ulegając częściowéj zmianie, co mianowicie odnosi się do rozpuszczalnych siarczków metali, w ten sposób zazwyczaj w odpowiednie siarkany się przeobrażających. Otóż w łonie ziemi napotykamy prawie wszystkie stopnie tego przeobrażenia istót organicznych, począwszy od mało zmienionéj, zgniecionéj masy roślinnéj, jaką nam przedstawia torf lub niektóre odmiany lignitu, aż do antracytu. Ten ostatni będąc niemal czystym węglem, utracił wszelki ślad pochodzenia swego, przybiérając natomiast cechy minerałom właściwe, a mianowicie: znaczną twardość, silny połysk, przełam muszlowy, jednostajność masy i t. p. własności ciałom organicznym obce. Gdy jednak przemiana, o któréj wspomniałem, nie jest wynikiem chwilowego zwęglenia, ale w utworach dawnoskalnych trwała niezmierną ilość wieków, a w pokładach nowszych trwa po dziś dzień, gdy przytém w miarę okoliczności przemiana pokładów w tych samych warstwach zawartych może się różnić co do stopnia rozkładu, skutkiem czego nieraz w téj saméj formacyi a często nawet w tym samym pokładzie, napotykamy miejscami na węgiel kopalny czarny, miejscami na antracyt lub na włóknowęgiel: łatwo więc pojąć można, że węgle kopalne przedstawiają ogółem swoim nieprzerwany szereg utworów, mających nietylko różne wejrzenie, lecz oraz różne własności postaciowe i w pewnych granicach odmienny skład chemiczny. Do urozmaicenia składu chemicznego przyczyniają się mianowicie składniki przypadkowe, do których prócz wyż wymienionych, należy szczególnie kalcyt, bądź żyłami pokłady przerastający, bądź też do całéj masy przymięszany. Tak więc węgle kopalne, tworząc naturalną rodzinę skał w skład skorupy ziemi naszéj wchodzących, przedstawiają w rzeczywistości tylko różne chwile tegoż samego procesu chemicznego, nie wykazując nigdzie istotnych granic podziału, gdyż wszystkie gatunki zwolna w siebie przechodzą; jednak zwyczaj i potrzeba techniczna wyróżniły różne odmiany i odcienia węgli kopalnych, z których najważniejszemi są: antracyt, czarnowęgiel, rudowęgiel i torf.

a) **Antracyt** jest skałą węglową zbitą, twardą i kruchą, miéwa zazwyczaj barwę żelezistą lub aksamitno-czarną połysk silny, szklisty, albo półmetaliczny, rysę żelezistą albo popielatą. W ogniu nie topi się, spala się jednak w obec szybkiego przystępu powietrza dosyć dokładnie, nie wydając ani woni, ani dymu. Antracyt tworzy bądź sam, bądź téż w towarzystwie czarnowęgla pokład wśród warstw dawnoskalnych. Z pomiędzy skał węglowych jestto utwór najstarszy, a jako taki uległ on najsilniejszéj przemianie chemicznéj. Prócz czystego węgla, którego posiada przeszło 90 odsetek, zawiéra téż tylko małe bardzo ilości tlenu i wodu, nadto tylko ślady azotu i przy spaleniu pozostawia stosunkowo małą ilość popiołu, zawiérającego jego składniki przypadkowe, a raczéj zanieczyszczenia, jakiemi są: tlenek wapniowy, kwas krzemowy (krzemionka), tlenek glinowy i żelazowy.

b) **Właściwy węgiel kamienny** inaczéj **czarnowęglem** zwany, tworzy skałę węglową zbitą, od antracytu nieco miększą, według odmian różną co do stopnia spójności. Barwę miéwa on w ogóle czarną, najczęściéj aksamitną, albo barwę smoły i połysk tłusty albo migocący, różny co do siły, przełam muszlowy, rysę brunatną albo czarną. Co do topliwości różnie zachowuje się według odmian, pali się jednak zawsze płomieniem jasnym, świetlącym, wydając wiele dymu, oraz zapach aromatyczno-bitumiczny. Ługu potasowego wcale nie barwi, lub dopiéro podczas zagotowania, i to tylko bardzo nieznacznie. Czarnowęgiel znanym jest dotąd z bardzo wielu formacyj, mianowicie lądowych i przybrzeżnych, jakiemi są n. p. utwory: węglowy, liasowy, wealdeński— i zawiérać go może każda formacyja, w któréj istoty organiczne w większéj ilości nagromadzone, powolnéj uległy przemianie. Istnieje jednak utwór tylko jeden, który w obec wszędzie zgodnych, albo przynajmniéj bardzo podobnych stosunków geognostycznych, obfituje w pokłady węgla znacznego miąższu, a tém samém znakomitéj doniosłości przemysłowéj. Jestto utwór, leżący bezpośrednio na skałach przechodowych *(terrains de transition)*, a noszący właśnie z przyczyny zawiérania pokładów węgla, nazwę formacyi węglowéj *(formation houillière, coal formation)*. Co do składu chemicznego czarnowęgiel zajmuje stanowisko między antracytem i rudowęglem, z którymi go łączą liczne odmiany przejściowe. Obok 75—90% czystego węgla, zawiérać może 3—20% tlenu, 0·5—5·5% wodu; popiołu w miarę zanieczyszczenia od 1—13%. Zanieczyszczają go zaś głównie: kalcyt (węglan wapniowy), piryt (dwusiarczek żelaza), galena (siarczek ołowiu) i przypadkowo mechanicznie przymięszane małe ilości krzemionki i glinki.

Potrzeba techniczna i użytek codzienny wyróżniły mnóstwo odmian czarnego węgla, różniących się co do wejrzenia, spójności, topliwości i części składowych. Podział taki, jakkolwiek mieć może zastósowanie praktyczne, nie jest oparty na żadnych podstawach umiejętnych i przeprowadzić się nie da z naukową ścisłością. Przekracza też zakres niniejszego poglądu.

c) Rudowęgiel czyli węgiel brunatny, przedstawia masę węglową zbitą, ziemistą albo włóknistą, barwa jéj żółta, brunatna lub czarna w różnych odcieniach, połysk słaby, rysa brunatna, przełam muszlowy, nierówny lub ziemisty. Węgiel brunatny jest łatwo palny, płomieniem jasno świécącym, kopcącym, a wydaje przytém woń przykrą empyreumatyczną. Ług potasowy barwi ciemno-brunatno, zwłaszcza przy zagotowaniu. Gniazdem rudowęgla jest głównie dólny utwór trzeciorzędowy, noszący z tąd nazwę formacyi węgla brunatnego. Jako utwór geologiczny nowy, mniéjszéj uległ zmianie, niż poprzedzające; często téż zachował wyraźne utkanie roślinne, a czasem nawet wyraźny ślad kształtów roślinnych, pni, gałęzi, listowia i t. d., zwłaszcza w odmianach lignitem zwanych. Skład chemiczny podobny do składu czarnowęgla, a mianowicie zawiéra on czystego węgla 55—75%, znaczną ilość ciał bitumicznych i części ziemnych, jak piasku, gliny, gipsu; w popiele, którego daje do 18%, wykazać można prócz Fe_2O_3, $\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$, Al_2O_3, SiO_2, także ślady potasu. Odmiany rudowęgla nie mniéj liczne jak odmiany czarnowęgla, jeszcze trudniéj i z mniejszą ścisłością oznaczyć możemy. Podstawą ich podziału jest zazwyczaj rodzaj spójności, a także wyraźne lub téż mniéj wyraźne zachowanie tkanki roślinnéj.

d) Torf jest mało zmienioną i mało zgniecioną masą roślinną, przedstawiającą pierwszy stopień przeobrażenia, którego był wynikiem, jakeśmy widzieli, antracyt; wspominam go téż o tyle na tém miejscu, o ile nam tłómaczy sposób powstania węgli kopalnych, wśród obecnych stosunków powierzchni kuli ziemskiéj.

Już poprzednio nieco nadmieniłem o ważności rozbioru chemicznego węgli kopalnych ze stanowiska technicznego i naukowego, więc téż zajmę się nim obecnie. Przedewszystkiém nadmienić tu muszę, że rozbiory moje wykonywałem według metod oznaczenia części składowych węgli, podanych w dziełach: „*Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Dr.* C. R. Fresenius, *5te Auflage 1870*“ i „*Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen v. Dr.* P. M. Bolley, *3te Aufl. 1865.*“

Aby mieć zapas dostateczny już gotowy węgli kopalnych do wykonania tych rozbiorów, sproszkowałem je we większéj ilości z każdego okazu, używając do tego moździerzyka porcelanowego i agatowego, oraz siteczka z delikatnemi otworami. Tak dokładnie sproszkowane próbki przechowałem w rurkach szklannych, zaopatrzonych korkiem i numerem.

Węgle kopalne jako powstałe z istót organicznych, składają się głównie z węgla, wodu i tlenu, a nadto zawiérać mogą azot i siarkę; nakoniec, po spaleniu pozostawiają one części niepalne czyli sole nie-

organiczne, popiołem zwane, którego ilość częstokroć w tych samych pokładach węgla jest zmienną. Rozbiór jakościowy węgli wykonywałem jedynie dla wyśledzenia azotu i siarki. Dla wyśledzenia azotu żarzyłem sproszkowany węgiel w rurce szklanéj, z małą ilością potasu metalicznego, w skutek czego azot w obec węgla i tak silnéj zasady, jaką jest potas, w téj podwyższonéj ciepłocie zamieniał się w sinek potasowy. Po wytrawieniu mięszaniny téj wodą przekroploną gorącą, przesączałem, a do przesączonéj cieczy dodawałem rozczynu soli żelazawéj, zawiérającéj nieco soli żelazowéj; następnie po silném skłóceniu dolewałem nadmiar rozcieńczonego kwasu chlorowodowego, aby rozpuścić utworzony osad wodnika żelazawego i żelazowego. W miarę większéj lub mniejszéj ilości azotu w węglach zawartego, powstawał osad niebieski, lub przynajmniéj ciecz powyższa przybiérała zabarwienie zielonkowate, w skutek utworzonego żelasinku żelazowego czyli błękitu pruskiego wzoru $3Cfy + 2Fe_2$.

Albo też; próbki węgli w celu wyśledzenia azotu, ogrzéwałem z wapnem sodowém, w skutek tego wywiązywał się amoniak (NH_3), który po woni właściwéj, jako też po niebieskiém zabarwieniu lakmusowego papierka czerwonego zwilżonego, trzymanego nad otworem rurki, wykryć z wszelką pewnością można było.

Siarki dochodziłem jedynie w tych okazach węgli, których popioły nie zawiérały widocznych śladów niedokwasu żelaza; albowiem, jeżeli takowy w nich się znajduje, wtedy zwykle, jak doświadczenie uczy, takie węgle zawiérają także znaczniejszą ilość dwusiarczku żelaza (FeS_2), tak zwanego pirytu, o który tutaj właśnie nam chodzi.

Węgle zaś, których popiół był mniéj więcéj białym, a zatém zawiérać mógł siarkany: jak gips, przed badaniem na siarkę gotowałem z rozczynem węglanu sodowego, chemicznie czystego, około 20 godzin; następnie ciecz gorącą szybko przesączałem, wymywając pozostałość wodą gorącą dla wyługowania roztworzonych siarkanów. Taki dopiéro węgiel, mogący zawiérać w sobie jedynie siarkę nieutlenioną, użytym bywał do poszukiwania téjże, a oraz do oznaczenia jéj ilościowego, przez utlenienie za pomocą kwasu azotowego zgęszczonego. Rozczyn wodny parowałem do suchości w łaźni wodnéj, dla oddalenia nadmiaru użytego kwasu. Pozostałość ługowałem wodą gorącą, kwasem chlorowodowym zakwaszoną i otrzymany rozczyn przesączałem. Jeżeli do rozczynu tego dodany rozczyn chlorku barowego, sprawiał osad biały, było to dowodem obecności siarki w węgłu.

Ilość popiołu oznaczałem przez spalenie węgli w przystępie powietrza, a dla sprawdzenia ważyłem także popiół pozostający w łódce platynowéj przy oznaczaniu węgla i wodu.

Po tych badaniach wstępnych, wykonałem rozbiór chemiczny ilościowy wszystkich 29ciu nadesłanych przez Komisyję fizyjograficzną okazów węgli z kilku kopalń i pokładów węgla w Galicyi.

Oznaczyłem w nich najprzód wilgoć, potém z kolei czysty węgiel (C), wód (H), azot (N), tlen (O), siarkę (S) i części niepalne,

z dołączeniem szczegółowego opisu rozbiorów. Przytém podałem w liczbach całe przeprowadzenie rozbioru z Nr. 1, rozbiór zaś reszty węgli, ponieważ praca była wykonaną w ten sam sposób, podałem w tablicy (w odsetkach obliczony), umieszczonéj przy końcu téj rozprawy, w któréj wyrażone są także ciepłotki czyli liczby wyrażające wartość opałową.

Oznaczenie wilgoci czyli wody hygroskopowéj węgli.

Próbki węgli suszyłem dłuższy czas w łaźni powietrznéj, przy ciepłocie + 115 do 118° C. w szkiełkach zégarkowych, których ciężar poprzednio oznaczałem; gdy następnie, po powtórném odważeniu, nie miałem ubytku na wadze, obliczałem z różnicy między dawniejszym a świéżo odważonym węglem wilgoć danéj ilości węgla, a ztąd znów w odsetkach.

2 szkiełka + węgiel	=	6,314 grm.
2 szkiełka . . .	=	4,9475 „
Ilość węgla	=	1,3565 „

Po wysuszeniu: *a*) = 6,105 grm.
b) = 6,105 „

z różnicy { 6,314 grm.
6,105 „

wilgoć = 0,209 „ w 1,3565 grm. węgla zawarta.

Z proporcyi 1,3565 : 0,209 = 100 : X obliczałem w odsetkach wilgoć = 15,40.

W ten sam sposób oznaczałem w kilku ilościach z téj saméj próbki wziętéj wilgoć, i tak *b*) = 15,23, *c*) = 15,53, a ztąd obliczałem średnią liczbę wilgoci w odsetkach:

$$\frac{15,40 + 15,23 + 15,53}{3} = 15,38.$$

Tego sposobu używałem przy oznaczaniu wszystkich składników węgli, robiąc dwie lub więcéj prób, jeżeli potrzeba tego wymagała i dopiéro wzięte ztąd średnie liczby, wpisane zostały do tablicy w końcu niniejszéj rozprawy umieszczonéj.

Oznaczenie ilościowe węgla i wodu.

Wiadomą jest rzeczą, że część elementarnéj analizy organicznéj, ilościowe oznaczenie węgla i wodu obejmującéj, nie jest niczém inném, jak tylko spaleniem wykonaném w odpowiednich przyrządach, za pomocą tlenku miedziowego i innych ciał tlen łatwo oddających w podwyższonéj ciepłocie. Przetwory zaś przy spaleniu otrzymane (woda H_2O z wodu, bezwodnik węglowy CO_2 z węgla, obydwa przez utlenienie powstałe), przeprowadzałem przez stósowne przyrządy: a miano-

wicie przez rurkę wypełnioną chlorkiem wapniowym, w którój pozostaje wilgoć, a następnie przez przyrząd kulisty, zawiérający ług potasowy, który znów pochłania CO_2. Z przybytku na wadze tych przyrządów, oznaczam ich ilość, a z proporcyi $H_2O : H_2 = m$ (znaleziona ilość wody chemicznéj) : X wód, zaś z $CO_2 : C = m$ (znaleziona ilość CO_2) : X czysty węgiel, które następnie obliczam w odsetkach.

Ponieważ węgle zawiérają w sobie prócz trzech powyższych pierwiastków, t. j. węgla, wodu i tlenu, także siarkę i azot, więc téż analizę ich uskuteczniałem w następujący sposób:

W rurce z trudno topliwego szkła, długości do 90 centymetrów, umieszczałem warstwę tlenku miedziowego, jakiego zwykle używamy przy spalaniu ciał organicznych, zostawiając z przodu miejsce wolne na łódkę platynową, następnie warstwę chromanu ołowiowego wyprażonego (co drugie lub trzecie spalenie takowy odmieniając), dla zatrzymania utlenionéj siarki, a w końcu miedź metaliczną, przygotowaną z ostrużyn miedzianych, za pomocą wodu w wysokiéj ciepłocie odtlenionych. Miédź bowiem metaliczna do czerwoności rozpalona, ma własność rozkładania wszystkich utlenionych związków azotu, tak, że takowe w zupełności jako azot uchodzą.

Tym więc sposobem zastąpiłem niejako przyrząd Cloëza żelazny, którym się obecnie w takich razach zwykle posługujemy, i mógłem wykonywać spalenie powyższych węgli nawet w takie dnie, kiedy ciśnienie gazu do ogrzéwania przeznaczonego jest w naszéj pracowni nazbyt słabe. Nadto, ażeby rurki szklane przetrwać mogły kilka spaleń, kazałem sobie zrobić rynienkę, z grubszéj niż zwykle blachy żelaznéj kutéj, tak, że w części, gdzie się łódka platynowa z ciałem do analizy przeznaczoném znajduje, na wpół jest otwartą, w przeciwnym zaś końcu pozostawiony jest tylko mały przedział, aby widzieć można miédź metaliczną i chroman ołowiowy. Następnie rurkę powyższą w téj rynience umieszczoną, okładałem jeszcze warstwą magnezyi. W jednéj takiéj rurce szklanéj mogłem przy oględném postępowaniu sześć a nawet i więcéj wykonać spaleń. Przyrząd tak złożony wyżarzałem, przeprowadzając suchy prąd powietrza, dla oddalenia wilgoci z rurki. Po ostudzeniu zaś, umieściwszy miédź metaliczną, uskuteczniałem spalenie.

Z próbki węgla przy powyższéj ciepłocie wysuszonéj, odważałem ilość 0,350 do 0,600 grm., umieszczając ją w łódce platynowéj, poprzednio w kwasie azotowym wygotowanéj i wyżarzonéj, w części rurki wolnéj od tlenku miedziowego i spalenie w zwykły wykonywałem sposób,

Rurka	z $CaCl_2$	$=$ 39,903 grm.
Przyrząd kulisty	z $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O$	$=$ 76,674 „
Łódka plat. + węgiel + rurka szklana		$=$ 21,858 grm.
Łódka platynowa + rurka szklana		$=$ 21,4875 „
Ilość węgla		$=$ 0,3705 „

wzięta do oznaczenia węgla i wodu.

Rurka z $CaCl_2 + H_2O$ (po spaleniu) = 40,062 grm.
Rurka z $CaCl_2$ (przed spaleniem) = 39,903 „

H_2O = 0,159 „

Z proporcyi $H_2O : H_2 = 0{,}159 : X$

$18 : 2 = 0{,}159 : X$, oznaczałem wód $(X) = \frac{0{,}159}{9}$ $= 0{,}017666$ grm. we wziętéj ilości węgla zawarty; z następującéj zaś proporcyi: $0{,}3705 : 0{,}017666 = 100 : X$, obliczałem wód w odsetkach = 4,7683.

Zrobiwszy jeszcze z dwoma próbkami tegoż węgla analizę, znajdowałem wodu b) = 4,5390; c) = 4,5142; średnia liczba wodu z tych trzech wypadków jest $= \frac{4{,}7683 + 4{,}5390 + 4{,}5142}{3} = 4{,}607$.

Przyrząd kulisty z $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O + CO_2$ (po spaleniu) = 77,630 grm.

Przyrząd kulisty z $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ (przed spaleniem) = 76,674 „

CO_2 = 0,956 „

Z proporcyi $CO_2 : C = 0{,}956 : X$

$44 : 12 = 0{,}956 : X$, oznaczałem ilość czystego węgla $(X) = 0{,}26072$ grm. w 0,3705 grm. węgla zawartą; z następnéj zaś proporcyi:

$0{,}3705 : 0{,}26072 = 100 : X$, obliczałem takowy w odsetkach $C\% = 70{,}3717$.

Wypadki z dwu innych analiz tegoż węgla: b = 70,3868; c = 69,3288; z nich liczba średnia odsetek:

$$\frac{70{,}3717 + 70{,}3868 + 69{,}3288}{3} = 70{,}029.$$

Oznaczenie popiołu.

Tygielek platynowy + węgiel = 12,7555 grm.
Tygielek platynowy = 12,274 „

Węgiel = 0,4815 „

Tygielek platynowy + popiół = 12,297 grm.
Tygielek platynowy = 12,274 „

Popiół = 0,023 „

Z proporcyi $0{,}4815 : 0{,}023 = 100 : X$, obliczałem w odsetkach popiół = 4,78.

Wypadki z dwu innych analiz tegoż węgla są: b = 4,19; c = 4,15; a z tych trzech znów średnia liczba odsetek:

$$= \frac{4{,}78 + 4{,}19 + 4{,}15}{3} = 4{,}37.$$

Oznaczenie ilościowe azotu.

Azot (N) w węglach zawarty oznaczałem jako amoniak (NH_3) i to w kilku próbkach jako dwuchloryd platyniano-amonowy, wreszcie zaś sposobem PELIGOTA, t. j. przez miareczkowanie.

W tym celu wypełniałem rurkę z trudno topliwego szkła do 50 centimetrów długości mającą, przy jednym końcu zakrzywioną pod kątem rozwartym i zatopioną, dokładnie suchą, wapnem sodowém jeszcze ciepłém, do 8 centimetrów, następnie mięszaniną tegoż, z odważoną ilością węgla, a daléj wapnem sodowém czystém, aż do końca, gdzie znów umieszczałem azbest wyprażony. Zrobiwszy przez lekkie wstrząsanie rurką na stole poziomo położoną mały przewód, którędyby gazy uwalniające się uchodzić mogły, umieszczałem ją w piecu, łącząc z przyrządem kulistym, zawiérającym kwas chlorowodowy lub kwas siarkowy miareczkowany.

Po dokonaném wyżarzeniu skoro już gazy wywiązywać się przestały, odłamywałem koniec zatopionéj rurki, ssąc powietrze przez przyrząd, aby pozostała ilość amoniaku z rurki przeszła do przyrządu.

W cieczy téj, w pierwszym razie zawiérającéj chlorek amonu, oznaczałem w znany sposób amoniak jako dwuchloryd platyniano-amonowy.

Rurka z węglem $=$ 9,3635 grm
Rurka . . . $=$ 8,814 „
Węgiel $=$ 0,5495 „ wzięty do oznaczenia azotu.

2 szkiełka $+$ osad $\left.\begin{matrix}PtCl_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}2\overset{\prime\prime}{Cl}_2$ $+$ sączek $=$ 10,37175
2 szkiełka $+$ sączek . . . . $=$ 10,24375
Chloryd platyniano-amonowy $=$ 0,128

Z proporcyi $\left.\begin{matrix}PtCl_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}2\overset{\prime\prime}{Cl}_2 : NH_4Cl = 0,128 : X = 0,0305968$ grm.

$NH_4Cl : N = 0,0305968 : X$, oznaczony $N(X) = 0,008014$ grm. w 0,5495 grm. węgla zawarty; ztąd znów

$0,5495 : 0,008014 = 100 : X$, obliczałem w odsetkach azot $N\% = \frac{0,008014 \times 100}{0,5495} = 1,46$. Dla kontroli wyżarzałem ten osad wraz z sączkiem, dla zamienienia dwu-chlorydu platyniano-amonowego w platynę (hubkę platynową).

Tygielek plat. $+$ popiół sączka $+$ platyna $=$ 12,3314 grm.
Tygielek platynowy $+$ popiół sączka . . $=$ 12.27475 „
0,05665 „

Z proporcyi $\left.\begin{matrix}PtCl_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}2\overset{\prime\prime}{Cl}_2 : Pt = X : 0,05665,\ X = 0,127.$

Wypadek z drugiéj analizy wykazał: $N = 1,37\%$, ztąd średnia liczba azotu wypadła $= \frac{1,37 + 1,46}{2} = 1,41.$

Przeważnie używałem przy oznaczaniu azotu w węglach miareczkowania. W tym celu brałem kwas siarkowy miareczkowany, którego 10 CC. zawiérało 0,49 kwasu siarkowego. Do przyrządu brałem 12 CC. powyższego kwasu. Po skończoném wyżarzeniu do zobojętnienia kwasu jeszcze wolnego zużywałem 11,6 CC. miareczkowanego ługu sodowego, zatém 0,4 CC. kwasu połączyło się z NH_3. Ponieważ zaś 10 CC. kwasu powyższego zgęszczenia odpowiada 0,14 azotu, więc też z proporcyi:

$$10\ \text{C. C.}\ \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 : 0{,}14 = 0{,}4\ \text{C. C.} : X,$$

obliczałem azot $(X)N = \frac{0{,}14 \times 0{,}4}{10} = 0{,}0056$, a w odsetkach 0,4655 (ilość wziętego węgla) : 0,0056 = 100 : X, $(X)N\% = 1{,}203$.

Druga w podobny sposób wykonana analiza, wykazywała azotu 1,19; z tąd wzięta liczba średnia $= \frac{1{,}203 + 1{,}19}{2} = 1{,}15$, to jest azot w odsetkach z numeru drugiego.

Oznaczenie ilościowe siarki.

Siarka w węglach zawarta, jest jako piryt czyli dwusiarczek żelaza S_2Fe. Prócz tego znajduje się w nich także gips, który powstał przez utlenienie powyższéj siarki; więc téż przy oznaczeniu siarki trzeba go wziąć w rachubę, gdyż we wielu węglach kopalnych galicyjskich bywa on napotykany nawet obok pirytów, i to w różnych ilościach, jak tego miałem dowody, badając niektóre popioły jakościowo.

Siarkę w węglach zawartą, po oddaleniu siarkanów (jak powyżéj) przez utlenienie kwasem azotowym zgęszczonym, zamieniałem w kwas siarkowy, i ten oznaczałem następnie jako siarkan barowy w zwykły sposób.

Rurka + węgiel = 13,5375 grm.
Rurka + węgiel = 13,1100 „
Węgiel = 0,4275 „ na oznaczenie siarki.

Tygiel plat. + osad $\left.\begin{matrix}SO_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ + popiół sączka = 21,125 grm.
Tygiel plat. + popiół sączka . . . . . = 21,09475 „
Siarkan barowy = 0,03025 „

Z proporcyi $\left.\begin{matrix}SO_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 : SO_3 = 0{,}03025 : X$

$233 : 80 = 0{,}03025 : X$

$(X)SO_3 = 0{,}010386$ grm.
$SO_3 : S = 0{,}010386 : X$
$80 : 32 = 0{,}010386 : X$
$X(S) = 0{,}0041545$ grm. ilość siarki w 0,4275 grm. węgla za-

warta; z proporcyi zaś 0,4275 : 0,0041505 = 100 : X, obliczałem siarkę w odsetkach $S\%$ = 0,97.

Wypadek drugiéj takiéj analizy = 1,034; z tych dwóch zaś średnia liczba odsetek siarki $= \frac{0{,}97 + 1{,}034}{2} = 1{,}00.$

Oznaczenie ilościowe tlenu.

Mając oznaczony popiół, węgiel, wód, siarkę i azot, obliczam tlen wprost z ubytku:

Popiół	=	4,370 %
Węgiel	=	70,029 „
Wód	=	4,607 „
Azot	=	1,410 „
Siarka	=	1,002 „
		81,418 „

100 — 81,418 „ = 18,582 tlen w odsetkach wyrażony.

Oznaczywszy w ten sposób części składowe powyższych węgli, przystępowałem nareszcie do oznaczenia wartości ich w użyciu do wyrwiązania ciepła. Wartość materyjału opałowego oceniamy albo według ilości ciepła wywiązanego z oznaczonego ciężaru (bezwzględny skutek cieplikowy), albo objętości tegoż (skutek cieplikowy gatunkowy), nareszcie według ciepłoty, którą ciało to przy spaleniu wydaje (skutek cieplikowy za pomocą pyrometru oznaczony). Bezwzględny skutek cieplikowy i gatunkowy nazywamy także mocą palenia *(Brennkraft)*, a pyrometryczny skutek mocą ogrzéwania *(Heizkraft)*. Ponieważ ciepła zważyć nie możemy, przeto i liczby, wyrażające skutek ciepłoty, będą tylko względnemi. Do oznaczenia skutku ciepła materyjałów opałowych mamy kilka sposobów. Przytoczę tutaj tylko z nich niektóre, mianowicie będące dawniéj w użyciu, jako téż te, których obecnie w tym celu używają.

1) Dochodzimy ilości tlenu, jakich potrzebują jednostki ciężaru różnych ciał opałowych do spalenia; te bowiem według prawa Weltera zostają do siebie w takim samym stosunku, jak bezwzględne skutki cieplikowe. Ilości tlenu potrzebne do spalenia równych ilości węgla i wodu stoją w stosunku jak 1 : 3 i podobny stosunek wypadł dla badanych przez Rumforda i Despretza skutków cieplikowych obu ciał, ztąd prawo Weltera.

Potrzebną zaś ilość tlenu oznaczamy w dwojaki sposób:

a) Robimy analizę organiczną ciała opałowego; oznaczamy więc ilość węgla, wodu i tlenu, obliczamy następnie ilość tlenu, potrzebną do zupełnego spalenia obu powyższych ciał i odciągamy od tego ilość tlenu ciała opałowego. Ponieważ 1 ciężar węgla 2,667 części przybiéra tlenu, które odpowiadają 7800 jednost-

kom cieplikowym, więc też 1 ciężar tlenu spotrzebowanego, odpowiada 2924 jednostkom cieplikowym. Jeżeli n. p. pewien ciężar tegoż ciała opałowego, po odciągnięciu jego ilości tlenu, spotrzebuje do spalenia 1,5 tlenu z powietrza, skutek jego cieplikowy odnośnie do węgla wynosiłby $1,5 \times 2924 = 4386$ jednostek cieplikowych.

b) Według sposobu podanego przez Berthiera, ogrzéwamy jeden ciężar różnych ciał opałowych z nadmiarem glejty czyli tlenku ołowiowego, w skutek czego ta ostatnia swój tlen oddaje ciałom poprzednim. Wydzielony ołów metaliczny odpowiada zupełnie zużytéj ilości tlenu, tak, że ciężary piérwszego wprost posłużyć nam mogą do porównania. Ponieważ 1 ciężar węgla odtlenia 34 części glejty, tedy odnośnie do węgla, 1 część odtlenionego ołowiu odpowiada $\frac{7800}{34} = 230$ jednostkom cieplikowym. Sposób ten jednak według nowszych badań za pomocą kalorimetru, okazał się nie zupełnie dobrym.

2) Według nowszych sposobów kalorimetrycznych, podanych przez Favra, Silbermanna, Joula i innych, oznaczono jednostki cieplikowe dla różnych ciał organicznych. Tak obrachowano dla węgla 8080, dla wodu 34462 jednostek cieplikowych.

3) Podczas gdy powyższe sposoby podają teoretyczne obliczenie jednostek cieplikowych, biorąc próbki małe, to obecnie w różnych krajach oznaczają na wielką skalę rzeczywisty skutek cieplikowy, oznaczając ile wody pewna ilość ciała opałowego zamienić zdoła w parę. Ponieważ do ogrzania 1 ciężaru wody od 0° C. do 100° C. 100 razy więcéj potrzeba ciepła, niż do ogrzania tegoż ciężaru wody o 1° C., ponieważ daléj do zamienienia 1 ciężaru wody 100° C. w parę 100° C. potrzeba 537 jednostek cieplikowych, to aby pewien ciężar wody mającéj ciepłotę 0° C., zamienić w parę 100° C., potrzebujemy 640 jednostek cieplikowych. Jeżeli n. p. 1 funt ciała opałowego zamieni 10 funtów wody 0° C. w parę 100° C., tedy skutek jego cieplikowy wyrażony w ciepłotkach $= 10 \times 637 = 6370$.

Mając oznaczony skład chemiczny węgli powyższych, użyłem sposobu 2) oznaczenia ich teoretycznego skutku cieplikowego.

Rozbiór chemiczny powyższéj próbki węgla wykazał:

$H_2O = 15,38\ \%$
$C_2 = 70\,029\ \%$
$H_2 = 4,607\ \%$
$N_2 = 1,410\ \%$
$O_2 = 18,582\ \%$
$S_2 = 1,002\ \%$
Popiołu $= 4,37\ \%$

Najpierw obliczamy ile tlen spotrzebuje wodu w odsetkach do utworzenia wody chemicznéj, a to z proporcyi:

$O : H_2 = 18,582 : X$, czyli $16 : 2 = 18,582 : X$, ztąd

$X = \frac{18,582}{8} = 2,323$, t. j. że 18,582 tlenu spotrzebuje 2,323 odsetek wodu do utworzenia wody (20,905%), a pozostaje jeszcze 4,607 — 2,323 = 2,284 odsetek wolnego wodu.

Wód jako też węgiel spalając się kosztem tlenu powietrza, dają jednostek cieplikowych, a mianowicie:

C_2 % — 0,70029 × 8080 = 5658,43
H_2 % — 0,02284 × 34462 = 787,11
Razem 6445,45.

Ponieważ zaś 15,38% wody hygroskopowéj i 20,90% wody chemicznéj, razem 36,28% trzeba zamienić w parę, do czego wziąć musimy 196,07 jednostek cieplikowych, które jako ciepło utajone w produktach ze spalenia pozostają, więc też mniéj otrzymamy jednostek cieplikowych: 6445,45 — 196,07 = 6249,38.

Równocześnie przy elementarnéj analizie ciał opałowych oznaczyć potrzeba ilość wilgoci, która jak z powyższego wynika, wielki ma wpływ na skutek ciepłoty opału; albowiem odjąć ją należy od całości jako część niepalną, a więc nie przyczyniającą się wcale do palenia, ale nawet ta wilgoć, aby się zamieniła w parę, potrzebuje do tego ciepłoty, którą utaja. Jednak wilgoć węgli zależeć będzie od miejsca, gdzie się znajdują, jeżeli n. p. w suchém miejscu, będzie jéj naturalnie mniéj.

Oznaczenie popiołu szczególnie w węglach kamiennych, brunatnych, torfie i koksie jest także ważną rzeczą, ponieważ części mineralne w tych ciałach częstokroć są zbyt znaczne.

Ze względu na te części mineralne może być jeszcze inne pytanie, a mianowicie, jak one zachowują się w ogniu? Wiele z nich stapia się i spieka (*backen*), obejmując cząsteczki węgla, a tém samém ochraniając je od spalenia. Gdy zaś rzecz ta jest jedynie względną, nie mogła być obecnie badaną.

W następującéj tablicy oznaczyłem numerami gatunki powyższych węgli rozbiéranych, a mianowicie oznaczam:

1. Kopalnia Strycharskiego w Tenczynku, szyb n. 2, głębokość 11°.
2. Tamże, szyb n. 1, głębokość 12°.
3. Kopalnia pod nazwą Katarzyny, p. Zdanowicza w Tenczynku, szyb n. 18, pokład węgla 18'' miąższości, w 24° głębokości.
4. Kopalnia w Pechniku, pokład Stanisława, spodnia ława.
5. Tamże, pokład Stanisława, górna ława.
6. Kopalnia Fryderyka Augusta, ławica dólna (*Niederbank*), Jaworzno.
7. Kopalnia Fryderyka Augusta, ławica wierzchnia (*Oberbank*), Jaworzno.

8. Kopalnia Jacka, szyb Rudolfa, pokład Ludwika miąższości 8°.
9. Kopalnia Jacka, szyb Izydora, pokład Franciszki, w Jaworzniu.
10. Tamże, warstwa Jackowa, miąższości 3—4° w Jaworzniu.
11. Pokład 1szy miąższości 8 — 9°, ławica dólna w Niedzielisku.
12. Tamże, ławica wierzchnia.
13. Tamże, pokład Stanisława.
14. Tamże, 1szy pokład.
15. Tamże, pokład Stanisława.
16. Tamże, z ławicy około szczeliny (*von der Bank an dem Sprunge*).
17. Tamże, z ławicy górnéj (*Oberbank*).
18, Tamże, III. warstwa.
19. Nowosielica w Kołomyjskiém, n. II.
20. Tamże, n. V.
21. Węgiel brunatny z pokładu Ferdynanda w Myszynie, w obwodzie Kołomyjskim.
22. Kopalnia p. Domsa ze Lwowa (*Emma Grube*), Glińsko, powiat Żółkiewski.
23. 1szy pokład Stanisława w Glińsku.
24. N. I. w Glińsku.
25. N. II. w Glińsku.
26. N. III. w Glińsku.
27. Kopalnia Skwarzawy koło Glińska, n. VI.
28. Skwarzawa, n. IV.
29. Tamże, n. V.

WYKAZ

części składowych 29ciu okazów węgli kopalnych galicyjskich w odsetkach podanych.

Nazwa miejsca	Nr. bieżący	Wilgoć	Węgiel	Wód	Azot	Tlen	Siarka	Popiół	Jednostki cieplikowe
Tenczynek	1	15.38	70.029	4.607	1,41	18,582	1.00	4,37	6249,38
	2	14,27	70,737	4,423	1,15	18.985	1,20	3,52	6229,63
	3	14,39	68,696	4,579	1.20	15,975	1,89	7,66	6265,69
Pechnik	4	12,44	77,839	4,160	0,83	10,961	0,93	5,28	7117,11
	5	14,10	71,805	4,485	0,67	17,210	1,20	4,63	6425,84
Jaworzno	6	9,89	69,286	4,652	0,95	16,362	1,25	7,50	6343,85
	7	13,55	66,062	4,279	0,73	20,329	1,02	7,58	5740,08
	8	12,37	62.981	4,104	1,04	24.195	1,34	6,34	5247,27
	9	11,65	61,465	3,948	1,23	23,037	2,52	7,80	5131,89
	10	12,87	62,167	4,082	0,52	21,891	3,14	8,20	5284,49

Nazwa miejsca	Nr. bieżący	Wilgoć	Węgiel	Wód	Azot	Tlen	Siarka	Popiół	Jednostki ciepliko-we
Niedzielisko	11	10,22	70,742	4,597	0,49	11,961	4,52	7,69	6657,09
	12	13,34	68,366	4,171	0,89	19,553	2,58	4,44	5983,08
	13	8,25	36,658	2,396	0,03	10,956	22,20	27,76	3204,84
	14	13,81	67,612	4,330	0,27	10,118	4,16	12,51	6334,92
	14	12.64	58,154	2,519	0,04	12,327	8,97	17,99	4893.06
	16	12,25	52,597	2,506	0,13	14,737	9,25	20,78	4322,99
	17	10,83	51,248	2,824	0,26	12,788	11.24	21,64	4327,15
	18	13,53	69,824	4,062	1,22	21,234	1,32	2,34	5924,93
Nowosielica	19	15,40	59,862	4,789	1,20	21,939	1,91	10.30	5515,85
	20	14,29	61,826	4,796	1,04	25,788	1,02	5,53	5303,46
Myszyna	21	15,31	61,445	4,823	1,36	22,962	0,63	8,78	5415,64
Glińsko	22	16,00	60,473	6,029	0,93	26,108	1,12	5,34	5594,43
	23	14,92	70,561	4,825	0,84	20,494	0,82	2,46	6276,22
	24	15,97	56,783	5,687	0,79	26,219	0.89	9,64	5173,47
	25	15,04	59,665	5,696	1,09	23,229	1,18	9,14	6301,31
	26	14,36	60,426	5,852	1,06	22,492	0,73	10,76	5715,97
Skwarzawa	27	13,45	54,351	4,974	1,05	21,945	0,94	16,74	4954,45
	28	14,58	58,685	4,926	0,82	25,509	0,62	9,44	4929,17
	29	13,37	59,825	5,342	1,18	24,953	0,58	8,12	5376,18